## POWERED BY Dialog

#### INK, AND METHOD AND APPARATUS FOR INK JET RECORDING

Publication Number: 08-060059 (JP 8060059 A), March 05, 1996

#### **Inventors:**

- SATO SHINICHI
- TAKIZAWA YOSHIHISA
- TERAOKA HISASHI
- YAMAMOTO MAYUMI
- NAGASHIMA SATOSHI
- SAITOU ERIKO

#### **Applicants**

• CANON INC (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

Application Number: 06-222708 (JP 94222708), August 25, 1994

#### **International Class (IPC Edition 6):**

- C09D-011/02
- B41J-002/01
- B41J-002/175
- B41M-005/00
- C09D-011/00

#### **JAPIO Class:**

• 29.4 (PRECISION INSTRUMENTS--- Business Machines)

#### **JAPIO Keywords:**

• R105 (INFORMATION PROCESSING--- Ink Jet Printers)

#### Abstract:

PURPOSE: To obtain an ink which is excellent in storage stability and provides a high-quality print excellent in resistances to light and water when used for printing on plain paper by incorporating a specific UV absorber into an ink containing a dye and a liquid medium.

CONSTITUTION: A cerium oxide UV absorber (e.g., ceric oxide) is incorporated into an ink containing a dye (preferably a nonazoic dye) and a liquid medium capable of dissolving or dispersing the dye (e.g., water and thiodiglycol). Preferably the ink further contains a nitrogen compound of the formula (wherein R(sup 1) to R (sup 4) are each alkylamino, a 1-48C hydrocarbon group optionally substituted by a carboxyl (salt) or sulfo (salt) group, or H provided at least one of them is a 6C or higher hydrocarbon group; n is 2-4; and m is 1-99).

#### **JAPIO**

© 2005 Japan Patent Information Organization. All rights reserved.

http://toolkit.dialog.com/intranet/cgi/present?STYLE=1360084482&PRESENT=DB=347,AN=510... 7/18/2005

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Dialog® File Number 347 Accession Number 5104559

AND THE RESERVE OF THE

THIS PAGE BLANK (USPTO)



# 特開平8-60059

(43) 公開日 平成8年(1996) 3月5日

(51) Int. Cl. 6

識別記号

FΙ

CO9D 11/02

PTG

B41J 2/01

2/175

B41J 3/04

101 Y

101 Z

審査請求 未請求 請求項の数23 FD (全14頁) 最終頁に続く

特願平6-222708 Land Committee Committee

(22) 出願日 平成6年(1994) 8月25日

医结膜内 医原性性 医内脏 机铁铁铁铁铁铁铁铁

主义美国人名日本约尔马语经日本日 Y ......

(71) 出願人 000001007

キャノン株式会社 ニュー

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(72) 発明者、滝沢、吉久

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(72) 発明者 寺岡 恒

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

·我们们的人,我们还是不是一个人的。

(74) 代理人 弁理士 吉田 勝広 (外1名)

第二十三年日共 (市 以下 ) 1 (1) 一円・最終頁に続く

(54)-【発明の名称】インク、インクジェット記録方法及びインクジェット記録装置 (1987)

#### (57) 【要約】 (57) (57) (57) (57)

【目的】 所謂普通紙に対し印字記録を行った場合に も、印字記録物の画像品位に悪影響を与えることなく、 印字記録物が十分な耐光性及び耐水性を有し、且つ高品 位な印字を可能とし、更にインクの安定性についても何 等問題のないインク、インクジェット記録方法及びイン クジェット記録機器を提供すること。

【構成】 染料とこれを溶解又は分散する液媒体とを含 有するインクに酸化セリウム系紫外線吸収剤が含有され ていることを特徴とするインク、該インクを使用するイ ンクジェット記録方法及びインクジェット記録機器、更 には、染料とこれを溶解する液媒体とを含有するインク を被記録材に付着させる前又は付着させた後に、酸化セ リウム系紫外線吸収剤が含有された無色のインクを被記 録材に付着させて記録することを特徴とするインクジェ ット記録方法。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 染料とこれを溶解又は分散する液媒体と を含有するインクに酸化セリウム系紫外線吸収剤が含有 されていることを特徴とするインク。

【請求項2】 下記一般式(1)で示される窒素化合物 が含有されている請求項1に記載のインク。

$$R_1$$
  $R_3$   $R_4$   $R_4$  · · · · · 一般式 (1)

(式中、R1、R2、R3及びR4は、アルキルアミノ 基、カルボキシル基又はその塩の基、スルホン基又はそ の塩の基で置換されていてもよい炭素数1~48の炭化 水素基又は水素原子を表し、そのうち少なくとも一つは 炭素数6以上の炭化水素基であり、nは2~4の整数で あり、mは1~99の整数を表す。)

【請求項3】 窒素化合物が第2級アミン、第2級アミ ンの誘導体、第3級アミン、第3級アミンの誘導体及び それらの複合化合物から選ばれる少なくとも1種の化合 物であって、且つ該化合物が、アルキル基、カルボキシ 20 含有されている請求項11に記載の記録ユニット。 ル基及びその塩の基、スルホン基及びその塩の基からな る群から選ばれる少なくとも1種の基を有する化合物で ある請求項2に記載のインク。

【請求項4】 染料が非アゾ系である請求項1に記載の インク。

【請求項5】 染料とこれを溶解する液媒体とを含有す るインクを被記録材に付着させる前、又は付着させた後 に、酸化セリウム系紫外線吸収剤が含有された無色のイ ンクを被記録材に付着させて記録することを特徴とする インクジェット記録方法。

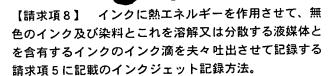
【請求項6】 無色のインクに下記一般式(1)で示さ れる窒素化合物が含有されている請求項5に記載のイン クジェット記録方法。

#### 【化2】

$$R_1$$
  $R_2$   $R_3$   $R_4$   $R_4$ 

(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は、アルキルアミノ 基、カルボキシル基又はその塩の基、スルホン基又はそ の塩の基で置換されていてもよい炭素数1~48の炭化 40 水素基又は水素原子を表し、そのうち少なくとも一つは 炭素数6以上の炭化水素基であり、nは2~4の整数で あり、mは1~99の整数を表す。)

【請求項7】 窒素化合物が、第2級アミン、第2級ア ミンの誘導体、第3級アミン、第3級アミンの誘導体及 びそれらの複合化合物から選ばれる少なくとも1種の化 合物であって、且つ、該化合物が、アルキル基、カルボ キシル基及びその塩の基、スルホン基及びその塩の基か らなる群から選ばれる少なくとも1種の基を有する化合 物である請求項6に記載のインクジェット記録方法。



【請求項9】 インク滴を記録信号に応じてオリフィス から吐出させて被記録材に記録を行うインクジェット記 録方法において、インクが請求項1 に記載のインクであ ることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項10】 インクに熱エネルギーを作用させてイ 10 ンク滴を吐出させる請求項9に記載のインクジェット記 録方法。

【請求項11】 インクを収容したインク収容部、該イ ンクをインク滴として吐出させる為のヘッド部を備えた 記録ユニットにおいて、インクが請求項1に記載のイン クであることを特徴とする記録ユニット。

【請求項12】 ヘッド部が、インクに熱エネルギーを 作用させてインク滴を吐出させるヘッドである請求項1 1に記載の記録ユニット。

【請求項13】 インク収容部の内部にインク吸収体が

【請求項14】 インク収容部がポリウレタン又はセル ロース又はポリビニルアセテートで形成されている請求 項11に記載の記録ユニット。

【請求項15】 インクを収容したインク収容部を備え たインクカートリッジにおいて、インクが請求項1に記 載のインクであることを特徴とするインクカートリッ

【請求項16】 インク収容部がポリオレフィンで形成 された接液面を有する請求項15に記載のインクカート 30 リッジ。

【請求項17】 インクを収容したインク収容部と、該 インクをインク滴として吐出させる為のヘッド部を有す る記録ユニットを備えたインクジェット記録装置におい て、インクが請求項1に記載のインクであることを特徴 とするインクジェット記録装置。

【請求項18】 ヘッド部が、インクに熱エネルギーを 作用させてインク滴を吐出させるヘッドである請求項1 7に記載のインクジェット記録装置。

【請求項19】 インク収容部の内部にインク吸収体を 含有されている請求項23に記載のインクジェット記録 装置。

【請求項20】 インク収容部が、ポリウレタン又はセ ルロース又はポリビニルアセテートで形成されている請 求項17に記載のインクジェット記録装置。

【請求項21】 インク滴を吐出する為の記録ヘッド、 インクを収容したインク収容部を有するインクカートリ ッジ及び該インクカートリッジから記録ヘッドにインク を供給する為のインク供給部を備えたインクジェット記 録装置において、前記インクが請求項1に記載のインク 50 であることを特徴とするインクジェット記録装置。

3

【請求項22】 記録ヘッドが、インクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させるヘッドである請求項21に記載のインクジェット記録装置。

【請求項23】 インク収容部がポリオレフィンで形成された接液面を有する請求項21に記載のインクジェット記録装置。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【産業上の利用分野】本発明は、一般のオフィス等で使用されている酸性紙或いは中性紙等のいわゆる普通紙に 10対して印字した場合に、耐光性及び耐水性に優れた高画質の印字記録物を提供することが出来、更に保存安定製についても問題のないインク、インクジェット記録方法及びインクジェット記録機器に関する。

#### [0002]

【従来の技術】従来からインクジェット記録用インクに関しては様々なものが報告されている。中でも近年は、オフィスで一般に使用されているコピー用紙、レポート用紙或いはボンド紙等のいわゆる普通紙に対しても良好な記録を行うことが出来る様に、インクの組成、安定性、長期保存性、吐出安定性及び画像堅牢性等、様々な面から詳細な研究開発がなされている。しかしながら、この様なインクで普通紙に印字した場合に、インクの構成成分が水溶性の染料である系が主である為に、得られる印字記録物の耐水性に欠けるという問題がある。即ち、従来の水溶性インクでインクジェット記録した印字記録物は、水に対して極めて弱く、汗或いは水滴等によって印字面が濡れてしまうと印字画像が滲み、画像が不鮮明になったり、或いは損なわれたりするという耐水性の問題がある。

#### [0003]

【発明が解決しようとしている問題点】これらの問題を解決する為に、例えば、特開平2-29687号公報及び特開平2-255876号公報には、水性インク組成物にポリアミンを含有させることにより、印字記録物の耐水性を向上させることが提案されている。しかしながら、上記の様なインクにおいては、耐水性を向上させるメカニズムが基本的に染料の親水基部に対する造塩によるところが大きい為、目詰まりやインクの安定性が損なわれる場合がある。更に、インク貯蔵中に染料やポリア40ミンが分解する等の為、インクの長期保存によりインク自体が変褪色を起こすといったインクの保存安定性の問題や、ポリアミンを使用しない場合よりも形成された画像の耐光性が悪くなるといった問題がある。

【0004】特開昭54-68303号公報には有機水溶性紫外線吸収剤を含有させたインクが、又、特開昭57-74192号公報には紙に褪色防止剤を含有させるといったものがあるが、特にインクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させるインクジェット記録方法等では、耐光性及び熱による化合物の変質、揮発、昇華

等の熱安定性の面から性能的には十分であるとは言えず、且つインクに手を加える必要があったりする。

【0005】このことから、上記の様なインクにおいては、インクの安定性を向上させる目的で溶解安定剤をインク中に含有させることも考えられているが、この場合には、該溶解安定剤を多量に入れなければならない為、かかるインクを使用して形成された印字記録物の画像品位が低下するという問題がある。

【0006】又、特開昭57-577760号公報には、インク中に両性界面活性剤を含有させ、印字記録物の耐水性を向上させる方法が提案されている。しかしながら、界面活性剤を含有するインクは、被記録材の種類により、印字記録物の耐水性が左右されるという問題がある。即ち、被記録材の表面pHやサイズ剤の種類、或いはセルロースの種類等によって、耐水性のよい被記録材もあれば、文字の汚れがひどく耐水性に劣る被記録材もあれば、文字の汚れがひどく耐水性に劣る被記録材もある。更に、上記のインクは印字記録物の耐水性は良好であっても、インク自体が粘調になったり、目詰まり等が発生したりし、実用性に劣る。又、一般に、両性界面活性剤はその成分中に多くの不純物を含む為、インクの信頼性や画質等を低下させてしまうという問題もある。

【0007】又、特開昭54-68303号公報には有機の水溶性紫外線吸収剤を含有させたインクが記載されており、特開昭57-74192号公報には紙に褪色防止剤を含有させておき、印字記録することが記載されている。しかし、これらは特に、インクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させるインクジェット記録方法等では、耐光性や熱安定性等の面で性能的に十分であるとは言えず、更にインクに手を加えたり等しなければならないという問題がある。

【0008】更に、特開昭63-299971号公報にはポリアミンやポリカチオンポリマーを含む、無色液体を付着させた後にアニオン性の染料を付着させることで、印字記録物の耐水性を向上させると共に、インクの保存に対する安定性を向上させる方法が提案されている。しかしながら、これらの化合物が含有されたインクは、インクに熱エネルギーを与えてインク滴を吐出させるインクジェット記録方法では、耐目詰り性及び吐出安定性等の点で十分な方法であるとはいえず、更に、得られる画像がフェザリング等を生じ印字品位の点でも不十分である。

【0009】以上の様に、インクが実用性及び保存安定性等の点で信頼性を損なうことなく、又、記録する被記録材の材質に拘らず、画像品位、耐光性及び耐水性に優れる印字記録物を提供することの出来るインク及びインクジェット記録方法は未だ知られていない。

といったものがあるが、特にインクに熱エネルギーを作 【0010】従って本発明の目的は、一般のオフィス等 用させてインク滴を吐出させるインクジェット記録方法 で使用されている酸性紙、或いは、中性紙等のいわゆる 等では、耐光性及び熱による化合物の変質、揮発、昇華 50 普通紙に対し印字記録を行った場合にも、得られる印字



記録物の画像品位に悪影響を与えることなく、印字記録 物が十分な耐光性及び耐水性を有し、且つ高品位な印字 を可能とし、更にインクの安定性についても何等問題の ないインク、インクジェット記録方法及びインクジェッ ト記録機器を提供することにある。

#### [0011]

【問題点を解決するための手段】上記の目的は以下の本 発明によって達成される。即ち、本発明は、染料とこれ を溶解又は分散する液媒体とを含有するインクに酸化セ リウム系紫外線吸収剤が含有されていることを特徴とす るインク、該インクを使用するインクジェット記録方法 及びインクジェット記録機器、更には、染料とこれを溶 解する液媒体とを含有するインクを被記録材に付着させ る前又は付着させた後に、酸化セリウム系紫外線吸収剤 が含有された無色のインクを被記録材に付着させて記録 することを特徴とするインクジェット記録方法である。

[0012]

【作用】本発明者らは、上記従来技術の問題を解決し、 耐光性と耐水性とを両立させる為に鋭意研究の結果、耐 光性と耐水性とを両立させる為には、酸化セリウム系紫 外線吸収剤をインク中に含有させることが非常に有効で あることを知見して本発明を完成した。即ち、酸化セリ ウム系紫外線吸収剤は無機化合物である為、インク中に 添加した場合にも保存安定性及び熱安定性に優れインク の特性を損なうことなく、且つかかるインクを使用して 得られた印字時記録物は、画像品位、耐光性及び耐水性 の面で十分な性能を示す。

【〇〇13】更に、インク中に酸化セリウム系紫外線吸 収剤に加えて、上記一般式(1) で示される窒素化合物 を含有させれば、インクの保存安定性等を維持したま ま、より耐水性が高く且つ高品位な画像が得られること を知見した。

【0014】又、一般に耐水性が弱いと言われている染 料が含有されたインクを用いて被記録材に印字記録する 前又は後に、酸化セリウム系紫外線吸収剤を含む無色の インク、又は酸化セリウム系紫外線吸収剤と一般式

(1) で示される窒素化合物とを含む無色のインクを付 着させて印字記録すれば、耐光性及び耐水性が高く且つ 高品位な画像が得られ、更に、インクの組成にかかわら ず保存安定性を担保し得ることを知見した。

【0015】即ち、酸化セリウム系紫外線吸収剤、又は 酸化セリウム系紫外線吸収剤と上記一般式(1)で示さ れる窒素化合物とを染料を含有するインク中に含有させ ることによっても、インクの安定性を担保した上で、高 品位で且つ十分な耐光性及び耐水性を持った印字記録物 を得ることが出来るが、染料と、酸化セリウム系紫外線 吸収剤又は上記一般式(1)で示される窒素化合物との 組み合わせによっては、インクの長期間にわたる安定性 を完全に担保することが難しい場合もある。そこで、酸 化セリウム系紫外線吸収剤を含む無色のインク、又は酸 50 水素基又は水素原子を表し、そのうち少なくとも一つは

化セリウム系紫外線吸収剤と一般式 (1) で示される窒 素化合物とを含む無色のインクを、染料を含む通常のイ ンクとは別に被記録材に付着させ、被記録材上でこれら を混合させれば、染料を選ぶことなく、耐光性及び耐水 性が高く且つ高品位な画像が得られ、且つインクの安定 性をも担保し得ることが出来ることを知見した。更に、 この様な重ね打ちをする方法によれば、酸化セリウム系 紫外線吸収剤、又は酸化セリウム系紫外線吸収剤と一般 式(1)で示される窒素化合物とを含む無色のインクの 過度な付着を防止することも可能となる。

[0016] 【好ましい実施態様】次に好ましい実施態様を挙げて、 本発明を更に詳しく説明する。先ず、本発明にかかるイ ンクは、染料とこれを溶解又は分散する液媒体とを含有 するインク中に酸化セリウム系紫外線吸収剤が含有され ていることを特徴とする。紫外線吸収剤とは、400 n m以下の紫外領域の光を効果的に吸収する化合物であ り、従来はガラスのコーティング剤等として用いられて きた。紫外線吸収剤にはその組成から、有機系のものと 無機系のものとに分けられるが、前述した様に本発明で 使用する紫外線吸収剤は酸化セリウム系の無機系紫外線 吸収剤である。酸化セリウム系紫外線吸収剤は、熱に対 して安定であり、可視光の透過度(透明度)に優れた紫 外線吸収剤であり、インクの変褪色を起こす紫外線の光 エネルギーを効率的に吸収し、熱エネルギーに変換する ことで、インクの変褪色を抑えることが出来る。本発明 で紫外線吸収剤として使用する酸化セリウムは酸化第一 セリウム又は酸化第二セリウムのいずれでもよいが、安 定性がより優れた酸化第二セリウムの方が好ましい。 又、インク中の含有させる形態としては、超微粒子分散

体であることが望ましく、インクジェット適性を考える と、粒径としては100nm以下、好ましくは30nm 以下である。その添加量はインクの0.0001~5重 量%の範囲が好ましい。酸化セリウム超微粒子分散体の 調製方法としては、例えば、特開平1-148710号 公報及び特開平4-300644号公報に記載された方 法で行うことが出来る。酸化セリウム系紫外線吸収剤の 具体例としては、多木化学(株)製のニードラールW-15やニードラールU-15等が挙げられる。

【0017】次に、上記の酸化セリウム系紫外線吸収剤 と共にインク中に含有される下記一般式 (1) で表され る窒素化合物について説明する。

【化3】

40

$$R_1$$
  $R_2$   $R_3$   $R_4$   $R_5$   $R_5$ 

(式中、R、、R2、R、及びR4は、アルキルアミノ 基、カルボキシル基又はその塩の基、スルホン基又はそ の塩の基で置換されていてもよい炭素数1~48の炭化

炭素数 6 以上の炭化水素基であり、n は 2 ~ 4 の整数であり、mは 1 ~ 9 9 の整数を表す。)

【0018】ここで、本発明で用いられる窒素化合物 は、原則としては水溶性でなければならない。上記の一 般式(1)に示されている様に、上記室素化合物は、疎 水性基として炭化水素基を有するが、炭化水素基の炭素 数が6未満では印字物に十分な耐水性を与えることが出 来ない一方、炭化水素基の炭素数が48を超えると上記 窒素化合物がインクの液媒体に溶解しにくくなり、得ら れるインクの液安定性が損なわれる。従って、本発明で 10 は、炭素数が6~48の炭化水素基を有するものを使用 する。又、疎水性と水溶性のバランスをとる為に、上記 の疎水性基の他に、窒素化合物中に、水酸基、カルボキ シル基又はそれらの塩の基、スルホン基又はそれらの塩 の基等の親水性基が導入されてもよい。更に、上記の窒 素化合物は、窒素化合物中の窒素原子が1個では液媒体 に窒素化合物が溶解しにくくなりインクの液安定性が損 なわれる為、2個以上の窒素原子を有することが必要で ある。又、一般式(1)の化合物が р H 4 ~ 10の範囲 に溶解性が最小となる極小値を有する化合物であると、 耐水性がより良好となる傾向にある。

【0019】従って、本発明においては、第2級アミン、第2級アミンの誘導体、第3級アミン、第3級アミンの誘導体及びそれらの複合化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物であって、且つ、該化合物が、アルキル基、カルボキシル基及びその塩の基、スルホン基及びその塩の基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を有する化合物が好ましく使用される。尚、複合化合物とは、1分子中に、例えば、第2級アミン基と第3級アミン基とを同時に有するものをいう。

【0020】上記した様な窒素化合物の具体例としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン及びペンタメチレンジアミン等のジアミ

ンの誘導体; 1, 2, 3ートリアミノプロパン、トリス(2ーアミノエチル)アミン及びテトラ(アミノメチル)メタン等の多価アミンの誘導体;ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン及びヘプタエチレンオクタミン等のポリアルキレンポリアミンの誘導体であって、これらのポリアミンの窒素原子に結合している水素原子のうち少なくともひとつが炭素数6以上、好ましくは炭素数6~48の炭化水素基で置換されたもの等が挙げられる。

【0021】炭化水素基の具体例としては、置換基を有 してもよいヘキシル基、オクチル基、ラウリル基等のア ルキル基、置換基を有してもよいフェニル基、ナフチル 基及びアントラニル基等の芳香族基が挙げられる。例え ば、具体的には、オクチルジエチレントリアミン、ラウ リルジエチレントリアミン、フェニルジエチレントリア ミン、1、3-ジヘキシルジエチレントリアミン、フェ ニルトリエチレンテトラミン、ヘキシルトリエチレンテ トラミン、オクチルトリエチレンテトラミン、1,1' ージオクチルトリエチレンテトラミン、オクチルテトラ エチレンペンタミン、ラウリルトリエチレンテトラミ 20 ン、1、1'-ジオクチルテトラエチレンペンタミン、 ラウリルテトラエチレンペンタミン、1、1'ージフェ ニルテトラエチレンペンタミン、デシルヘプタエチレン オクタミンが挙げられる。好ましい別の化合物として、 更に、ラウリルヘプタエチレンオクタミン、テトラデシ ルヘプタエチレンオクタミン、1,1'-ジラウリルへ プタエチレンオクタミン、1,1'-ジテトラデシルへ プタエチレンオクタミン等が挙げられる。

【0022】以下に本発明で使用する好ましい窒素化合30 物を列挙するが、本発明は、何等これに限定されない。 (化合物1)

【化4】

 $C_{15}H_{31}(NHC_2H_4)-N$   $CH_2COOH \cdot N (CH_2CH_2OH)_3$   $CH_2COOH \cdot N (CH_2CH_2OH)_3$ 

(化合物2) 【化5】

C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>NHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N COONa

(化合物 3) 【化 6】

C<sub>48</sub>H<sub>97</sub>(NHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub> N CH<sub>2</sub>COON<sub>8</sub>

【0023】(化合物4) C1, H3, (NHC2 H4), N HCH, COON a

(化合物 5) C, H, (N H C, H,), N H C H, C O O N

<u>.</u> . \_ .

(化合物 6) C₁, H₂, (N H C₂ H₄) N H C H₂ C O O L i

【0024】(化合物7) C<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>, (NHC, H<sub>4</sub>)NH 40 C, H<sub>4</sub>SO, Li

(化合物 8) C15 H31 (N H C2 H4) N H C H2 S O3 N

(化合物 9) C<sub>2</sub>, H<sub>4</sub>, (N H C<sub>2</sub> H<sub>4</sub>) N H C H<sub>2</sub> S O<sub>3</sub> N H<sub>4</sub>

(化合物 1 0) C<sub>1</sub>, H<sub>3</sub>, (NHC, H<sub>4</sub>), NHC, H<sub>4</sub>COONH<sub>4</sub>

(化合物11) C<sub>25</sub>H<sub>51</sub>(NHC, H<sub>4</sub>), NHCH<sub>2</sub>SO,

(化合物 1 2) C₁₅ H₃, (NHC, H₄) NHCH, SO₃ H 50 · N(CH, CH₃)₃

а

【0025】(化合物13)C, BH2, (NHC2H4), NH CH, H, COOH NH (CH, CH,),

(化合物 1 4) C, 2 H, 5 (N H C, H, ), N H C H, C O O NΗ

(化合物 1 5) C<sub>5</sub> H<sub>11</sub> (N H C<sub>2</sub> H<sub>4</sub>), N H C H<sub>2</sub> C O O

(化合物 1 6) C, H, s (NHC, H,), C, H, COON a (化合物 1 7) C<sub>12</sub> H<sub>25</sub> (NHC<sub>2</sub> H<sub>4</sub>)<sub>4</sub> NHCH<sub>2</sub> COO Νa

【0026】(化合物18)

【化7】

C8H17NHC2H4NHC2H4 NCH2COONa C8H17NHC2H4NHC2H4

(化合物 19)

【化8】

C5H11NHC2H4 NC2H4 COONa C5H11NHC2H4

H2 COONH4

(化合物 2 1) C1, H2 5 N H C3 H6 N H C2 H4 C O O N

(化合物 2 2) C<sub>8</sub> H<sub>17</sub> N (C H<sub>3</sub>) C<sub>2</sub> H<sub>4</sub> N (C H<sub>3</sub>) C<sub>2</sub> H ANHC, H4 COON a

(化合物 2 3) C<sub>12</sub> H<sub>2</sub> 5 N H C<sub>3</sub> H<sub>4</sub> N H C<sub>2</sub> H<sub>4</sub> C O O L

【0028】又、上記の様な窒素化合物の含有量は、イ ンク全体の 0. 1~10重量%、より好ましくは、0. 1~5重量%とする。窒素化合物の含有量が0.1重量 30 %未満であると耐水性向上という点で不十分であり、 1 0 重量%を超えると耐水性向上効果は飽和し、記録特性 や、装置やヘッド周辺に於ける信頼性等の点で好ましく ない。

【0029】又、本発明にかかるインクを構成する液媒 体としては、水と水溶性有機溶剤との混合溶媒が好まし く使用される。水としては、種々のイオンを含有する一 般の水道水等でなく、脱イオン水を使用するのが望まし い。水の含有量は、インク全体の30~98重量%で使 用される。30重量%より少ないと染料の溶解性等が悪 40 くなり、インクの粘度も高くなる為好ましくない。一 方、98重量%より多いと蒸発成分が多過ぎて十分な固 着特性を得ることが出来ない。

【0030】水と混合して使用される水溶性有機溶剤と しては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピ レングリコール等のポリアルキレングリコール類;エチ レングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリ コール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサ ントリオール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリ コール、チオジグリコール等のアルキレン基が2~6個 の炭素原子を含むアルキレングリコール類;グリセリ ン;エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレング 10 リコールメチルエーテル、ジエチレングリコールエチル エーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテ ル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多 価アルコールの低級アルキルエーテル類;メチルアルコ ール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イ ソプロピルアルコール、nーブチルアルコール、sec ープチルアルコール、tert-プチルアルコール、イ ソプチルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキ サノール等のアルコール類;ジメチルホルムアミド、ジ メチルアセトアミド等のアミド類;アセトン、ジアセト 【0027】(化合物20)C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>NHC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>NHC 20 ンアルコール等のケトン又はケトンアルコール類;テト ラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類;Nーメチ ルー2-ピロリドン、2-ピロリドン、1,3-ジメチ

> 【0031】上記のうち望ましい溶剤としては、エチレ ングリコール、トリエチレングリコール、ヘキシレング リコール、ジエチレングリコール、チオジグリコール、 グリセリン、エチルアルコール、イソプロピルアルコー ル、シクロヘキサノール等である。これらの水溶性有機 溶剤は、前述した本発明の効果を損ねない量で含有させ ることが出来るが、含有量としては、1~30%である ことが望ましい。

> ルー2-イミダゾリジノン等の含窒素複素環式ケトン類

【0032】本発明にかかるインクを構成する染料とし ては、直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応染料、分 散染料及び建染染料等が挙げられる。これらの染料の含 有量は液媒体成分の種類、インクに要求される特性等に 依存して決定されるが、一般にはインク全重量に対して 0. 5~15重量%、好ましくは1~7重量%の範囲と する。例えば、C. I. ダイレクトプラック168、 C. I. アシッドレッド 9 4、C. I. ダイレクトブル

199、C. I. ダイレクトイエロー86、及び下記 の構造式で表わされる染料等が挙げられる。

【化9】

等が挙げられる。

【0033】又、本発明にかかるインクには、表面張力 50 の調整や定着性を良好にする為に、非イオン性界面活性

剤、イオン性及び両性界面活性剤等を含有することが出来る。この際に使用することが出来る界面活性剤については特に制限はないが、望ましいものとしては、アルキルフェニルエーテルのエチレンオキサイド付加物、ポリエチレンオキサイドーポリプロピレンオキサイド共重合体、アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物等の非イオン活性剤等であり、その添加量は0.1~20重量%であるのが望ましい。

【0034】更に、本発明びかかるインクには、その他にジエタノールアミン、トリエタノールアミン、水酸化 10ナトリウム、水酸化リチウム、緩衝液等の有機又は無機のpH調整剤、防カビ剤、尿素及びその誘導体、チオ尿素及びその誘導体等を本発明の目的を妨げない範囲において必要に応じて添加することが出来る。

【0035】上記した本発明にかかる酸化セリウム系紫外線吸収剤を含有するインクは、熱エネルギーの作用により液滴を吐出させて記録を行うインクジェット記録方法にとりわけ好適に用いられるが、一般の筆記用具にも使用することが出来る。しかし、本発明にかかるインクは、熱エネルギーによるインクの発泡現象によりインク20を吐出させるタイプのインクジェット記録方法に適用する場合に特に好適であり、吐出が極めて安定となり、サテライトドットの発生等が生じないという特徴がある。但し、この場合には、熱的な物性値(例えば、比熱、熱膨張係数、熱伝導率等)を調整する場合もある。

【0036】更に、本発明にかかるインクは普通紙等に記録した場合の印字記録物のインクの耐水性の問題を解決すると同時に、インクジェット用ヘッドに対するマッチングを良好にする面から、インク自体の物性として25℃における表面張力が30~68 d y n e / c m、粘 30度が15 c P以下、好ましくは10 c P以下、より好ましくは5 c P以下に調整されることが望ましい。従って、上記物性にインクを調整し、普通紙における問題を解決する為には、本発明にかかるインク中に含有される水分量としては50重量%以上98重量%以下、好ましくは60重量%以上95重量%以下とされるのが好適である。

【0037】次に、本発明にかかる無色のインクを先打ち又は後打ちするインクジェット記録方法について説明する。本発明にかかるインクジェット記録方法は、染料 40とこれを溶解又は分散する液媒体とを含有する通常のインクを被記録材に付着させる前又は後に、酸化セリウム系紫外線吸収剤を含む無色のインク、又は酸化セリウム

系紫外線吸収剤と前述した一般式 (1) で示される窒素 化合物とを含む無色のインクを被記録材に付着させて記 録することを特徴とする。

【0038】先ず、上記記録方法で使用する無色のイン クについて説明する。無色のインクは、液媒体に、少な くとも酸化セリウム系紫外線吸収剤を含有させるか、少 なくとも酸化セリウム系紫外線吸収剤と一般式 (1) で 示される窒素化合物とを含有させて作製される。この際 に使用される無色のインクを構成する酸化セリウム系紫 外線吸収剤及び一般式(1)-で示される窒素化合物とし ては、前記した本発明にかかるインクに使用されるもの がいずれも好ましく使用される。含有させる量も、染料 を含む上記のインクの場合と同様に、酸化セリウム系紫 外線吸収剤のインク中の含有量は、0.0001~5重 量%とするのが好ましい。又、窒素化合物の含有量は、 無色のインク全体の0.1~10重量%、より好ましく は、0.1~5重量%とする。窒素化合物の含有量が 0. 1 重量%未満であると耐水性向上という点で不十分 であり、10重量%を超えると耐水性向上効果は飽和 し、記録特性や、装置やヘッド周辺における信頼性等の 点でかえって好ましくない。

【0039】無色のインクを構成する液媒体としては、 従来公知の液媒体をいずれも使用することが出来るが、 例えば、前記したインクを構成する液媒体と同様のもの がいずれも好ましく使用される。

【0040】又、本発明に使用される無色のインクには、所期の目的を妨げない範囲において、非イオン性界面活性剤、イオン性及び両性界面活性剤、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、緩衝液等の有機又は無機のpH調整剤、防カビ剤、尿素及びその誘導体、チオ尿素及びその誘導体等を適宜に含有させることが出来る。

【0041】次に、本発明に使用される印字記録用の染料を含有した通常のインクについて説明する。かかるインクは、少なくとも染料とこれを溶解又は分散する液媒体とからなるが、この際に使用される染料としては、直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応染料、分散染料及び建染染料等、公知の染料をいずれも使用することが出来る。具体的には、例えば、C. I. ダイレクトブラック168、C. I. アシッドレッド94、C. I. ダイレクトブルー199、及び下記の構造式で表わされる染料等が挙げられる。

【化10】

(YはH又はSO3NH4)



はインク全重量に対して0.5~15重量%、好ましく は1~7重量%の範囲とする。

【0042】印字記録用の染料を含有したインクを構成 する液媒体としては、前記した様なインクジェット用イ ンクに使用される従来公知の液媒体をいずれも使用する ことが出来る。又、本発明に使用する印字用のインクに は、通常のインクの場合と同様に、表面張力の調整や定 着性を良好にする為に、非イオン性界面活性剤、イオン 性及び両性界面活性剤等を含有させることが出来、更 に、その他、ジエタノールアミン、トリエタノールアミ ン、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、緩衝液等の有 機又は無機のpH調整剤、防カビ剤、尿素及びその誘導 体、チオ尿素及びその誘導体等を本発明の目的を妨げな い範囲において必要に応じて添加することが出来る。

【0043】本発明にかかるインクジェット記録方法に おいては、上記で説明した染料とこれを溶解又は分散す る液媒体とを含有する通常のインクを被記録材に付着さ せる前または後に、上記した様な構成の無色のインクを 被記録材に付着させて印字記録する。即ち、無色のイン クを先打ちし、無色インクを付着させた後に染料を含む 通常のインキを付着させて印字記録してもよいし、染料 を含む通常のインキを付着させて印字記録した後に無色 のインクを付着させて、無色のインクを後打ちしてもよ い。この場合に、先打ち又は後打ちに使用した無色のイ ンクが、染料を含む通常のインクで印字される全ての印 字記録部分に対して付着される必要はなく、本発明の効 果が得られる範囲内で必要に応じて無色のインクを間引 いて付着させることが出来る。この様に、無色のインク の付着を、効果が得られる所要量だけとする方が、無色 のインクの消費性、及び無色インクの紙への過度の付着 を抑制するという点から更に好ましい。

【0044】又、本発明において、無色のインクを被記 録材に付着させる方法としては、被記録材に所要量を付 着させることが出来るものであれば如何なる方法でもよ いが、過度のインクの付着を抑制するという点から、イ ンクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させる インクジェット記録方法を用いるのが特に好ましい。但 し、この場合には、無色のインクと染料を含有した通常 のインクを夫々吐出させることが出来る様に、記録ヘッ ドが2つ設けられたインクジェット記録装置を使用す

【0045】上記のインクジェット記録方法の際に使用 される記録装置、及び酸化セリウム系紫外線吸収剤が含 有されている本発明にかかるインクを用いて記録を行う のに好適な方法及び記録装置としては、記録ヘッドの室 内のインクに記録信号に対応した熱エネルギーを与え、 該熱エネルギーにより液滴を発生させる方法及び装置が 挙げられる。

【0046】その装置の主要部であるヘッド構成例を図 1、図2及び図3に示す。ヘッド13はインクを通す溝 50 紙送りローラである。これらの構成によって記録ヘッド

1 4を有するガラス、セラミックス又はプラスチック板 等と、感熱記録に用いられる発熱ヘッド15(図ではへ ッドが示されているが、これに限定されるものではな い)とを接着して得られる。発熱ヘッド15は酸化シリ コン等で形成される保護膜16、アルミニウム電極17 - 1 、 1 7 - 2 、ニクロム等で形成される発熱抵抗体層 18、蓄熱層19、アルミナ等の放熱性のよい基盤20

とによりなっている。

【0047】インク21は吐出オリフィス(微細孔)2 2まできており、圧力Pによりメニスカス23を形成し ている。今、電極17-1、17-2に電気信号が加わ ると、発熱ヘッド15の n で示される領域が急激に発熱 し、ここに接しているインク21に気泡が発生し、その 圧力でメニスカス23が突出し、インク21が吐出し、 オリフィス22より記録小滴24となり、被記録材25 に向かって飛翔する。図3には図1に示すヘッドを多数 並べたマルチヘッドの外観図を示す。該マルチヘッドは マルチ溝26を有するガラス板27と、図1に説明した ものと同様な発熱ヘッド28を密着して製作されてい る。尚、図1は、インク流路に沿ったヘッド13の断面 図であり、図2は図1のA−B線での切断図である。

【0048】図4に、かかるヘッドを組み込んだインク ジェット記録装置の一例を示す。図4において、61は ワイピング部材としてのブレードであり、その一端はブ レード保持部材によって保持されて固定端となり、カン チレバーの形態をなす。ブレード61は記録ヘッドによ る記録領域に隣接した位置に配設され、又、本例の場 合、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持され る。62はキャップであり、ブレード61に隣接するホ ームポジションに配設され、記録ヘッドの移動方向と垂 直な方向に移動して吐出口面と当接し、キャッピングを 行う構成を備える。更に63はブレード61に隣接して 設けられるインク吸収体であり、ブレード61と同様、 記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。 上記ブレード61、キャップ62、吸収体63によって 吐出回復部64が構成され、ブレード61及び吸収体6 3 によってインク吐出口面の水分、塵埃等の除去が行わ れる。

【0049】65は吐出エネルギー発生手段を有し、吐 出口を配した吐出口面に対向する被記録材にインクを吐 40 出して記録を行う記録ヘッドであり、66は記録ヘッド 65を搭載して記録ヘッド65の移動を行う為のキャリ ッジである。キャリッジ66はガイド軸67と慴動可能 に係合し、キャリッジ66の一部はモータ68によって 駆動されるベルト69と接続(不図示)している。これ によりキャリッジ66はガイド軸67に沿った移動が可 能となり、記録ヘッド65による記録領域及びその隣接 した領域の移動が可能となる。51は被記録材を挿入す る為の給紙部、52は不図示のモータにより駆動される

の吐出口面と対向する位置へ被記録材が給紙され、記録が進行するにつれて排紙ローラ53を配した排紙部へ排紙される。

【0050】上記構成において記録ヘッド65が記録終 了等でホームポジションに戻る際、ヘッド回復部64の キャップ62は記録ヘッド65の移動経路から退避して いるが、ブレード61は移動経路中に突出している。こ の結果、記録ヘッド65の吐出口面がワイピングされ る。尚、キャップ62が記録ヘッド65の吐出面に当接 してキャッピングを行う場合、キャップ62は記録ヘッ 10 ドの移動経路中に突出する様に移動する。記録ヘッド6 5 がホームポジションから記録開始位置へ移動する場 合、キャップ62及びプレード61は上述したワイピン グ時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動に おいても記録ヘッド65の吐出口面はワイピングされ る。上述の記録ヘッドのホームポジションへの移動は、 記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッドが記 録の為に記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域 に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴っ て上記ワイピングが行われる。 化光光 化氯化 精大的病病

【0051】図5は、ヘッドにインク供給部材、例えばチューブを介して供給されるインクを収容したインクカートリッジの一例を示す図である。ここで40は供給用インクを収容したインク収容部、例えば、インク袋であり、その先端にはゴム製の栓42が設けられている。この栓42に針(不図示)を挿入することにより、インク袋40中のインクをヘッドに供給可能ならしめる。44は廃インクを受容する吸収体である。インク収容部としては、インクとの接液面がポリオレフィン、特にポリエチレンで形成されているものが本発明にとって好ましい。本発明で使用されるインクジェット記録装置としては、上記の如きヘッドとインクカートリッジとが別体となったものに限らず、図6に示す如きそれらが一体になったものにも好適に用いられる。

【0052】図6において、70は記録ユニットであっ

- ・チオジグリコール
- ・水

・尿素

- ・化合物20の窒素化合物
- ·C. I. ダイレクトブラック168

【0056】上記で得られたインクを用い、記録ヘッド内のインクに熱エネルギーを与えて液滴を発生させてインクを吐出させるインクジェットヘッド (360dpi)を1つ持つインクジェット記録装置を用意し、市販のコピー用紙 (キヤノン NPドライ、SK)及びボンド紙 (プロバーボンド紙 PB) に印字記録を行った。得られた印字記録物について、耐光性及び耐水性の評価を行った。評価結果を表1に示す。

て、この中にはインクを収容したインク収容部、例えば、インク吸収体が収納されており、かかるインク吸収体中のインクが複数のオリフィスを有するヘッド部 7 1 からインク滴として吐出される構成になっている。インク吸収体の材料としては、ポリウレタン、セルロース又はポリビニルアセタールを用いることが本発明にとって好ましい。 7 2 は記録ユニット内部を大気に連通させる為の大気連通口である。この記録ユニット 7 0 は、図 4 で示す記録ヘッドに代えて用いられるものであって、キ

【0053】尚、本発明に使用する記録装置において、 上記ではインクに熱エネルギーを作用させてインク液滴 を吐出するインクジェット記録装置を挙げたが、本発明 においては、その他、圧電素子を使用するピエゾ方式の インクジェット記録装置でも同様に利用することが出来 る。

ャリッジ66に対して着脱自在になっている。

【0054】上記の様なインクジェット記録装置を使用して、本発明にかかる無色のインクを先打ち又は後打ちする記録方法を実施する場合には、例えば、図3に示した記録ヘッドを2つキャリッジ上に並べた記録装置を使用し、夫々のヘッドから無色インクと染料を含むインクを夫々吐出させる。図7は、この様な装置の記録ヘッド部の一例を示す図であるが、図中の81は、無色インクを吐出させる為の記録ヘッドであり、82は、染料を含むインクを夫々吐出させる為の記録ヘッドである。

[O 0 5 5 ] and particular to the second of t

【実施例】次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に 具体的に説明する。尚、文中「部」及び「%」とあるの は、特に断りのない限り重量基準である。

Same of the state of the state of

#### 30 実施例1

下記に示す各成分を混合し、十分に攪拌した後、孔径 0.22μmのフロロポアフィルター [住友電気工業 (株) 製] で加圧ろ過し、本発明にかかるインクを作製した。

10部

78.5部

5.部

・酸化セリウム紫外線吸収剤 [ニードラールW-15、多木化学(株)製]

1部

3部

3 部

#### 【0057】実施例2

実施例1のインクの組成のうち、染料をC. I. ダイレクトブラック168からC. I. アシッドレッド94に代えた以外は、実施例1と同様にして本発明にかかるインクを得た。更に、得られたインクを用い、実施例1と同様にして上記本発明のインクにより印字記録を行い、印字記録物を得た。又、実施例1と同様にして印字記録50物の耐光性及び耐水性の評価を行い、評価結果を表1に



特開平8-60059 18

と同様にして印字記録物の耐光性及び耐水性の評価を行 い、評価結果を表1に示した。

示した。

#### 【0058】実施例3

実施例 2 のインクの組成のうち、窒素化合物を含有させ なかったこと以外は、実施例1と同様にして窒素化合物 が含有されていない本発明にかかるインクを得た。更 に、得られたインクを用い、実施例1と同様にして上記 本発明のインクにより印字記録を行い、印字記録物を得 た。又、実施例1と同様にして印字記録物の耐光性及び 耐水性の評価を行い、評価結果を表1に示した。

## 【0059】<u>実施例4</u>

実施例 1 のインクの組成のうち、染料をC.I.ダイレ クトプラック168からC. I. ダイレクトブルー19 9に代えた以外は、実施例1と同様にして本発明にかか るインクを得た。更に、得られたインクを用い、実施例 1 と同様にして上記本発明のインクにより印字記録を行 い、印字記録物を得た。又、実施例1と同様にして印字 記録物の耐光性及び耐水性の評価を行い、評価結果を表 1に示した。

#### 【0060】実施例5

実施例3のインクの組成のうち、染料をC.Ⅰ.アシッ 20 ドレッド94からC. 1. ダイレクトイエロー86に代 え、そして酸化セリウム紫外線吸収剤の量を1部から O. 5部に変更した以外は、実施例3と同様にして窒素 化合物が含有されていない本発明にかかるインクを得 た。更に、得られたインクを用い、実施例1と同様にし て上記本発明のインクにより印字記録を行い、印字記録 物を得た。又、実施例1と同様にして印字記録物の耐光 性及び耐水性の評価を行い、評価結果を表 1 に示した。

#### 【0061】実施例6

実施例1のインクの組成のうち、染料をC.I.ダイレ 30 クトブラック168から下記構造式の化合物に代えた以 外は、実施例1と同様にして本発明にかかるインクを得 た。更に、得られたインクを用い、実施例1と同様にし て上記本発明のインクにより印字記録を行い、印字記録 物を得た。又、実施例1と同様にして印字記録物の耐光 性及び耐水性の評価を行い、評価結果を表1に示した。 実施例7

実施例1のインクの組成のうち、窒素化合物を化合物2 0から化合物14に変更した以外は、実施例1と同様に して本発明にかかるインクを得た。更に、得られたイン クを用い、実施例 1 と同様にして上記本発明のインクに より印字記録を行い、印字記録物を得た。又、実施例1 と同様にして印字記録物の耐光性及び耐水性の評価を行 い、評価結果を表1に示した。

#### 実施例8

実施例2のインクの組成のうち、窒素化合物を化合物2 0から化合物14に変更した以外は、実施例1と同様に して本発明にかかるインクを得た。更に、得られたイン クを用い、実施例 1 と同様にして上記本発明のインクに より印字記録を行い、印字記録物を得た。又、実施例1

# 【化11】 NH<sub>4</sub>OOC NH<sub>4</sub>OOC

#### 【0062】使用例 10

記録ヘッド内のインクに熱エネルギーを与えてインク滴 を発生させインクを吐出させるインクジェットヘッド (360dpi)を1つ走査方向に並べたインクジェッ ト記録装置を用意し、実施例1~6のインクを装填し、 市販のコピー用紙(キヤノン社製 NPドライ SK) 及びボンド紙(プロパーボンド紙 PB)に本発明の方 法による印字記録を行い、印字記録物を得た。

#### 【0063】比較例1

実施例 1 で用いたインク組成のうち、酸化セリウム紫外 線吸収剤及び窒素化合物20を夫々水に代えたこと以外 は実施例1と同様にして、印字記録を行った。又、得ら れた印字記録物について、実施例1と同様にして耐光性 及び耐水性の評価を行い、評価結果を表1に示した。

#### 【0064】比較例2

実施例2で用いたインク組成のうち、酸化セリウム紫外 線吸収剤及び窒素化合物20を夫々水に代えたこと以外 は実施例1と同様にして、印字記録を行った。又、得ら れた印字記録物について、実施例1と同様にして耐光性 及び耐水性の評価を行い、評価結果を表1に示した。

#### 【0065】比較例3

実施例3で用いたインク組成のうち、酸化セリウム紫外 線吸収剤を水に代えたこと以外は実施例 1 と同様にし て、印字記録を行った。又、得られた印字記録物につい て、実施例1と同様にして耐光性及び耐水性の評価を行 い、評価結果を表1に示した。

#### 【0066】比較例4

実施例4で用いたインク組成のうち、酸化セリウム紫外 線吸収剤及び窒素化合物20を夫々水に代えたこと以外 は実施例1と同様にして、印字記録を行った。又、得ら れた印字記録物について、実施例1と同様にして耐光性 及び耐水性の評価を行い、評価結果を表1に示した。

#### 【0067】比較例5

実施例5で用いたインク組成のうち、酸化セリウム紫外 線吸収剤を水に代えたこと以外は実施例1と同様にし て、印字記録を行った。又、得られた印字記録物につい て、実施例1と同様にして耐光性及び耐水性の評価を行 い、評価結果を表1に示した。

#### 【0068】比較例6

実施例6で用いたインク組成のうち、酸化セリウム紫外 50 線吸収剤及び窒素化合物20を夫々水に代えたこと以外

は実施例1と同様にして、印字記録を行った。又、得ら れた印字記録物について、実施例1と同様にして耐光性 及び耐水性の評価を行い、評価結果を表1に示した。

【0069】実施例9

#### 無色インク1

- ・チオジグリコール
- ・水

・尿素 ・酸化セリウム紫外線吸収剤の分散体 (ニードラール W-15 (多木化学

. (株)製)) 

[007:0]

#### 染料含有インク

- ・チオジグリコール
- · zk
- ・尿素
- · C. I. ダイレクトブラック168
- ・イソプロピルアルコール

【0071】上記の夫々のインクを用い、インクジェッ ト記録装置により、市販のコピー用紙(キヤノン製 N Pドライ SK)及びボンド紙(プロバーボンド紙P B) に夫々記録を行った。本実施例においては、無色イ ンクを先に印字して付着させ、その後、印字記録用の染 料を含有する通常のインクを重ねて印字した。この様に して得られた印字記録物について、実施例1と同様にし て耐光性及び耐水性の評価を行い、評価結果を表2に示 **した。** 🎋 🐰 💀

#### 【0072】実施例10

実施例9で使用した無色のインク組成に、更に窒素化合 物20を3部加えたこと以外は実施例9と同様にして、 無色インクを先打ちして本実施例の印字記録を行った。

# 

- ・チオジグリコール
- -- **/**k

  - ・酸化セリウム紫外線吸収剤の分散体(ニードラール U-15(多木化学

(株)製))

#### 【0074】実施例12

印字記録用の染料を含有するインクを先に印字して被記 録材に付着させてから、無色のインクをその上に重ねて 印字し、無色のインクを後打ちしたこと以外は実施例9 40 と同様にして、本実施例の印字記録を行った。この様に して得られた印字記録物について、実施例1と同様にし て耐光性及び耐水性の評価を行い、評価結果を表 2 に示 した。

#### 【0075】実施例13

実施例8で使用した印字記録用の染料を含有するインク 組成のうち、C. I. ダイレクトプラック168をC. 1. ダイレクトブルー199に代え、更に、印字記録用 の染料を含有するインクを先に印字し被記録材に付着さ せてから、無色のインクをその上に重ねて印字し、無色 50 行い、評価結果を表2に示した。

下記に示す各成分を混合し、十分に攪拌した後、孔径 0.22μmのフロロポアフィルター [住友電気工業 (株) 製]で加圧ろ過し、本発明に使用する無色インク 1及び染料を含有する印字用のインクを夫々作製した。

10部

8 4 部

5部

1部

1.0部

7 8部

大利。 人名英格兰 化**对邻** (1985年)

この様にして得られた印字記録物について、実施例1と 同様にして耐光性及び耐水性の評価を行い、評価結果を 

#### 【0073】実施例11

実施例9で使用した印字記録用の染料を含有するインク 組成のうち、C. I. ダイレクトブラック168をC. 1. アシッドレッド94に代え、無色インクを下記無色 インク2に代えた以外は実施例9と同様にして、無色イ ンクを先打ちして本実施例の印字記録を行った。この様 にして得られた印字記録物について、実施例1と同様に して耐光性及び耐水性の評価を行い、評価結果を表2に

10部

14 4 E - - - - - 1 30

84部

1部

のインクを後打ちしたこと以外は実施例10と同様にし て、本実施例の印字記録を行った。この様にして得られ た印字記録物について、実施例1と同様にして耐光性及 び耐水性の評価を行い、評価結果を表2に示した。

#### 【0076】実施例14

実施例1で使用した印字記録用の染料を含有するインク 組成のうち、C. I. ダイレクトブラック168を下記 構造式の染料に代え、更に、印字記録用の染料を含有す るインクを先に印字し被記録材に付着させてから、無色 のインクをその上に重ねて印字し、無色のインクを後打 ちしたこと以外は実施例9と同様にして、本実施例の印 字記録を行った。この様にして得られた印字記録物につ いて、実施例1と同様にして耐光性及び耐水性の評価を



[0077] [化12] NH400C OH OH NH200C NH2

#### 【0078】比較例7

実施例9で用いた無色のインク組成のうち、酸化セリウム紫外線吸収剤を水に代えたこと以外は実施例7と同様にして印字記録を行い、得られた印字記録物について実施例1と同様にして評価を行った。表2に、評価結果を示した。

#### 【0079】 比較例8

実施例10で用いた無色のインクのインク組成のうち、酸化セリウム紫外線吸収剤及び窒素化合物20を水に代えたこと以外は実施例8と同様にして、無色のインクを先に印字して記録を行った。又、得られた印字記録物について実施例1と同様にして評価を行い、評価結果を表202に示した。

#### 【0080】比較例9

実施例11で用いた無色のインクのインク組成のうち、酸化セリウム紫外線吸収剤及び窒素化合物20を水に代えたこと以外は実施例9と同様にして、無色のインクを先に印字して記録を行った。又、得られた印字記録物について実施例1と同様にして評価を行い、評価結果を表2に示した。

#### 【0081】比較例10

実施例12で用いた無色のインクのインク組成のうち、酸化セリウム紫外線吸収剤を水に代えたこと以外は実施例10と同様にして、無色のインクを後に印字して記録を行った。又、得られた印字記録物について実施例1と同様にして評価を行い、評価結果を表2に示した。

#### 【0079】比較例11

実施例13で用いた無色のインクのインク組成のうち、酸化セリウム紫外線吸収剤及び窒素化合物20を水に代えたこと以外は実施例11と同様にして、無色のインクを後に印字して記録を行った。又、得られた印字記録物について実施例1と同様にして評価を行い、評価結果を表2に示した。

#### 【0079】比較例12

実施例14で用いた無色のインクのインク組成のうち、酸化セリウム紫外線吸収剤及び窒素化合物20を水に代えたこと以外は実施例12と同様にして、無色のインクを後に印字して記録を行った。又、得られた印字記録物について実施例1と同様にして評価を行い、評価結果を表2に示した。

#### 評価

#### (1) 耐光性評価

実施例1~11及び比較例1~7の各印字物に関してODを測定し、ATRUSフェードメーターで63℃、70%RHの条件下で50時間照射後、再びODを測定し、以下の様に評価した。

○:試験後の残存○D率が、85%以上

△:試験後の残存OD率が、70%以上

×:試験後の残存OD率が、70%未満

#### 【0081】(1)耐水性評価

実施例1~11及び比較例1~7の各印字物に関してODを測定し、25Cの水中に5分間浸した後、再びODを測定し、以下の基準で評価した。その結果を表1に示す。

○:試験後の残存○□率が90%以上

△:試験後の残存OD率が70%以上

×:試験後の残存OD率が70%未満

[0082]

【表1】表1 耐光性・耐水性評価結果

実施例	窒素化合物 番号	酸化セリウム の添加	耐光性	耐水性	比較例	耐光性	耐水性	
1	2 0	有り	0	0	1	Δ	Δ	
2	2 0	有り	0	0	2	×	Δ	
3	なし	有り	0	Δ	3	×	Δ	
4	2 0	有り	0	Δ	4	Δ	Δ	
5	なし	有り	0	0	5	Δ	Δ	
6	2 0	有り	0	0	6	0	Δ	
7	1 4	有り	0	0				
8	14	- 有り	,o	0		-	-	

n	•
_	
L	

	20 4		_						
実	無色のインク		印字記録	耐	耐	:压	印字記録	耐	鲥
施例	窒素化合 物番号	酸化セリウム	方法	光性	水性	較例	方法	光性	水性
9	なし	W-15		0	△ 7			Δ	Δ
10	2 0	W-15	無色インク 先打ち	Ō	0	8	無色インク 先打ち	Δ	Δ
11	2 0	U – 1,5		0	Ó	9	,	×	Δ
12	なし	W-1.5		0	Δ,	10		$\triangleright$	Δ
13	2 0	W-15	無色インク 後打ち		0	11	無色インク 後打ち	-Δ	Δ
14	2 0	U-15 ≤	j 2-1	0	Ö	<b>12</b>	B	X	Δ

#### [0084]

【効果】本発明によれば、一般のオフィス等で使用されている酸性紙、或いは、中性紙等のいわゆる普通紙に対し印字記録を行った場合にも、得られる印字記録物の画像品位に悪影響を与えることなく、印字記録物が十分な耐光性及び耐水性を有する高品位な印字物が得られ、更に使用するインクの安定性についても何等問題がなく、信頼性に高い印字記録が可能となる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 インクジェット記録装置のヘッド部の縦断面図である

【図2】インクジェット記録装置のヘッド部の横断面図である。

【図3】図1に示したヘッドをマルチ化したヘッドの外

## 観斜視図である。

《【図4】インクジェット記録装置の一例を示す斜視図で ある。

【図5】インクカートリッジの縦断面図である。

【図6】記録ユニットの斜視図である。

【図7】本発明の実施例で使用した2個の記録ヘッドが 配列した記録部を示す斜視図である。

#### 20 【符号の説明】

61:ワイピング部材

62:キャップ

63:インク吸収体

64:吐出回復部

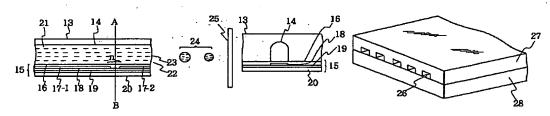
65:記録ヘッド

66:キャリッジ

#### \* 【図1】

#### 【図2】

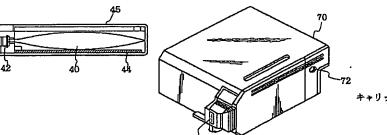
#### 【図3】

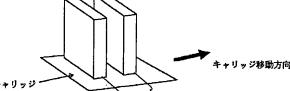


#### 【図5】

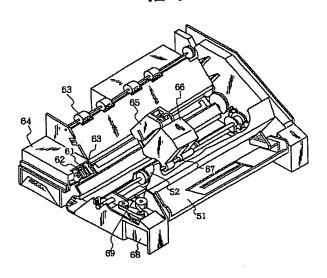
#### 【図6】

#### 【図7】





【図4】



#### フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号 庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

B 4 1 M 5/00 C 0 9 D 11/00

E

PSZ

B 4 1 J 3/04 1 0 2 Z

(72) 発明者 山本 真由美

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(72) 発明者 永嶋 聡

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(72) 発明者 斉藤 絵里子

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
OTHER:

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

